



TITLE:

STUDIES ON NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF HIGHLY ENTANGLED POLYMER SYSTEMS(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yoshikawa, Katsuyuki

CITATION:

Yoshikawa, Katsuyuki. STUDIES ON NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF HIGHLY ENTANGLED POLYMER SYSTEMS. 京都大学, 2020, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r13337>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	吉川克行
論文題目	STUDIES ON NONLINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR OF HIGHLY ENTANGLED POLYMER SYSTEMS (高度にからみあった高分子系の非線形粘弾性挙動に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、高度にからみあった高密度ポリエチレン (HDPE) とポリイソブチレン (PIB) の溶融体の応力緩和におけるダンピング関数を調べることによって、高度にからみあった高分子系特有の非線形粘弾性の発現機構を調べた結果をまとめたものであり、6章と Summary からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景および本論文の構成について述べている。</p> <p>第2章では、重量平均分子量 (M_w) が 50,000~1,400,000 の範囲にある 5 種類の HDPE について、ずり変形印加後の応力緩和過程でのダンピング挙動をレオメーターを用いて調べている。これらの HDPE については、M_w だけでなく、分子量分布の広さを表す尺度としてよく用いられる M_w と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) も既知であり、いずれの HDPE も分子量分布はかなり広いことがわかっている。まず、鎖一本あたり 50 以上のからみあいがある系を高度にからみあった高分子系と定義して、からみあいの数（あるいは、からみあいの程度）とダンピング挙動との関係を調べている。からみあいの数が 50 以下の系では、ダンピング関数のひずみ依存性は Doi-Edwards (DE) 理論の予想よりも弱くなることを明らかにし、この弱いひずみ依存性は分子量分布の広さに起因すると考察している。一方、からみあいの数が 50 以上の高度にからみあった HDPE では、分子量分布がかなり広いにも関わらず、DE 理論の予想よりも強いひずみ依存性を示すことを見いだしている。</p> <p>第3章では、高度にからみあった 4 種類の HDPE 溶融体の一軸伸長停止後の応力緩和過程でのダンピング挙動について加熱炉のついた引張試験機を用いて調べている。印加ひずみが大きい場合は、4 種類の HDPE 試料の全てでダンピング挙動が現れ、得られた伸長変形下でのダンピング関数は DE 理論のそれとよく一致することを見いだしている。今までずり変形下での強いダンピング挙動は、大変形印加により誘起される相分離に起因すると考えられてきた。この場合、相分離が起こるメカニズムは変形様式には依存しないため、ある値以上のひずみが印加されれば伸長変形下でも強いダンピングが観察されるはずである。しかし、今回の伸長変形下での実験ではこのような強いダンピング挙動は見られなかったため、変形印加による相分離が強いダンピング挙動の原因であるとは言い切れないことを明らかにしている。</p> <p>第4章では、高度にからみあった PIB 溶融体のずり変形下と一軸伸長変形下における応力緩和挙動を調べている。伸長変形下の実験では試料と試験機の治具との間のスリップの影響を考慮する必要はほとんどないが、ずり変形下での実験では装置の構造上、試料と治具との間のスリップが結果に大きな影響を与える。PIB は、ずり変形下での測定に用いるレオメーターに試料を充填するときに、試料と治具を接着剤で固定することができ、さらに、接着剤が熱劣化しない比較的低い温度域で応力緩和測定ができるという HDPE にはない利点を有する試料である。接着剤により治具に固定した試料</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	吉川克行
<p>と固定しなかった試料のずり変形下での応力緩和曲線に現れるダンピング挙動には、大きな差異があることを見いだしている。すなわち、接着剤により固定した試料のダンピング関数は DE 理論のそれとよく一致するが、接着剤を使用しなかった試料のダンピング関数は DE 理論のそれよりも強いひずみ依存性を示すことを明らかにしている。一方、一軸伸長変形停止後の応力緩和過程でのダンピング関数は、HDPE 系の場合と同様に DE 理論のそれに一致することを実験的に明らかにしている。これらの結果より、接着剤を使用しなかった PIB 試料のずり変形下での応力緩和における強いダンピング挙動は、PIB 試料と治具との間のスリップによるものであると考察している。ひずみ（あるいは伸長比）が応力緩和実験での設定値に到達するまでの応力成長過程でのひずみと応力の時間変化から求めた応力-ひずみ曲線に関しては、接着剤を使用した試料のずり変形での曲線は、伸長変形での曲線と同じ形状を示す。一方、弾性率の影響を補正した、接着剤を使用していない試料のずり変形での応力-ひずみ曲線は、ひずみの小さい領域では接着剤を使った試料のそれと一致するが、あるひずみのところから枝分かれすることを見いだしている。枝分かれが起こる点での応力はスリップが始まる臨界応力と結論づけている。また、この臨界応力の値は流動不安定現象での臨界値とほぼ一致することも見いだしている。</p> <p>第 5 章では、第 4 章で用いた PIB 以外の 2 種類の PIB 溶融体試料についても、応力成長曲線から応力-ひずみ曲線を作成し、この曲線上の分岐構造の有無について調べている。いずれの PIB 試料でも応力-ひずみ曲線には枝分かれが現れ、枝分かれが起こる点での応力は前章での臨界応力にほぼ等しいことを見だし、スリップが始まる臨界応力は PIB の分子量には依存しないことを明らかにしている。</p> <p>第 6 章では、からみあいの数の少ない PIB 溶融体および濃厚溶液試料のずり変形下でのスリップの程度を、ダンピング関数のひずみ依存性ならびに応力-ひずみ曲線を用いて評価している。からみあいがほとんど存在しない PIB 溶融体および濃厚溶液では、ずり変形に対するダンピング関数に強いひずみ依存性は現れないことを明らかにしている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高度にからみあった高分子液体の緩和弾性率に現れるダンピング挙動を詳細に調べ、高度にからみあった高分子液体に特徴的な非線形粘弾性の発現機構について検討した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 分子量分布が比較的広く、平均分子量が異なる 5 種類の高密度ポリエチレン (HDPE) について、ずり変形停止後の緩和弾性率を測定し、ダンピング挙動を調べた。からみあいの程度が中程度の HDPE 溶融体では、Doi-Edwards (DE) 理論よりも弱いひずみ依存性を示したが、高度にからみあった溶融体では、DE 理論の予想よりも強いダンピング挙動を示すことがわかった。
2. 高度にからみあった HDPE 溶融体について、一軸伸長変形の印加と伸長停止後の応力緩和測定が安定して行える条件を調べた。この条件下での測定から得られたダンピング関数は、DE 理論から求めたダンピング関数とほぼ一致することがわかった。これより、高度にからみあった HDPE 溶融体の一軸伸長停止後の応力緩和においては、ずり変形下での応力緩和とは異なり、ダンピング関数に強いひずみ依存性が現れないことを見いだした。
3. 高度にからみあったポリイソブチレン (PIB) 溶融体の応力緩和挙動を、ずり変形下で詳細に調べた。PIB は、試料と測定装置の治具の固定に接着剤を使用することができる系であるため、接着剤を使用した場合と使用しなかった場合でのダンピング挙動の比較を行った。その結果、接着剤を使用して試料を固定した場合のダンピング関数は DE 理論のそれとよく一致するが、接着剤を使用しなかった場合のダンピング関数は DE 理論の予想よりも強いひずみ依存性を示すことがわかった。この強いひずみ依存性は、試料と治具との界面でのスリップによるものであることが示唆された。また、このスリップはある臨界応力以上で発生し、この臨界応力の値は流動不安定現象での臨界値とほぼ一致することもわかった。

以上要するに、本論文は高度にからみあった高分子液体の応力緩和挙動を詳細に調べ、高度にからみあった系に特徴的なダンピングの発現機構を明らかにした研究をまとめたものであり、大変形印加後の応力緩和に関して新しい学問的知見を得たのみならず、高分子加工の分野でも加工条件設定の際の重要な指針を与えており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 1 月 15 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。